
Инженерно-технические науки

Engineering and technical sciences

УДК 66.094.258.097:661.721

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА ДО ФОРМАЛЬДЕГИДА В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ

А.А.Батанов, Л.Н.Морозов, Е.С.Тимошин

Ивановский государственный химико-технологический университет

Определена активность модельных нанесённых медь-цинковых катализаторов в реакции дегидрирования метанола с целью получения формальдегида, что представляется более экономичным процессом, по сравнению с парциальным окислением. Установлено, что время выхода на стационарный режим работы катализатора является достаточно длительным. Обнаружено положительное влияние оксидов углерода в реакционной газовой смеси на каталитическую активность образцов и дезактивирующее влияние продукта реакции - водорода. Базовая производительность данных катализаторов в лабораторных условиях использовалась для оценки параметров процесса получения формальдегида в промышленном трубчатом реакторе. Для обеспечения температуры в слое катализатора на требуемом уровне предложено использовать высокопотенциальное тепло отходящих дымовых газов паро-углекислотного риформинга природного газа. Рассчитаны коэффициенты уравнений процесса передачи тепла от дымовых газов путём конвекции и тепловой радиации.

Ключевые слова: дегидрирование метанола, формальдегид, нанесенные катализаторы, передача тепла излучением.

Получение формальдегида путем дегидрирования метанола представляется более прогрессивным процессом, по сравнению с его парциальным окислением, поскольку образующийся по реакции водород можно вернуть на стадию синтеза метанола [1]. Но данная реакция является эндотермической, поэтому для её протекания необходим подвод тепла на достаточном высоком температурном уровне. Для этого необходимо иметь относительно дешевый источник высокопотенциального тепла. В процессе паро-углекислотного риформинга углеводородов после сжигания топлива получается достаточно

большой объем дымовых газов с высокой температурой, который используют для получения пара высоких параметров и подогрева входящих технологических потоков. Ранее [2] нами предложена конструкция трубчатого реактора для конверсии природного газа с керамическими трубами, в котором получают дымовые газы под давлением ~1 МПа и температурой ~1000 °С. Их можно использовать для обеспечения заданной температуры в реакторе для дегидрирования метанола. Условия передачи тепла от дымовых газов к слою катализатора должны обеспечить расчетную тепловую нагрузку реактора.

Поскольку температура газов довольно высокая, передача тепла осуществляется как по механизму конвекции, так и тепловой радиации.

В научной и патентной литературе исследовано и предложено несколько типов гетерогенных катализаторов на основе оксидов цинка, меди, серебра, щелочных металлов и их различных комбинаций [3]. В наших работах были исследованы нанесенные катализаторы на основе пористого силикагеля с оксидами цинка, меди и щелочных металлов. Температурный диапазон их устойчивой работы находится на уровне 500 °С, поскольку более высокая температура приводит к термической дезактивации катализатора. Процесс формирования стационарного состояния катализатора оказывается достаточно длительным, так как при этом образуются поверхностные углеводороды, которые могут играть определенную роль в собст-

венно каталитических превращениях метанола [4].

На рис.1 приведены результаты изменения активности катализатора $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} / \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ в реакции дегидрирования метанола при атмосферном давлении и температуре 500 °С. Исходную питательную смесь получали путем насыщения инертного газа аргона метанолом в сатураторе при 0 °С, так чтобы концентрация метанола составляла ~4 об.%. Кроме того, состав питательной смеси изменяли путем замены части аргона компонентами реакционных сред процесса синтеза метанола: CO , CO_2 , H_2 с тем, чтобы изучить их влияние на активность катализатора в целевой реакции. По мере протекания процесса формирования катализатора степень переработки метанола уменьшается, а производительность по целевому продукту - формальдегиду, несколько увеличивается.

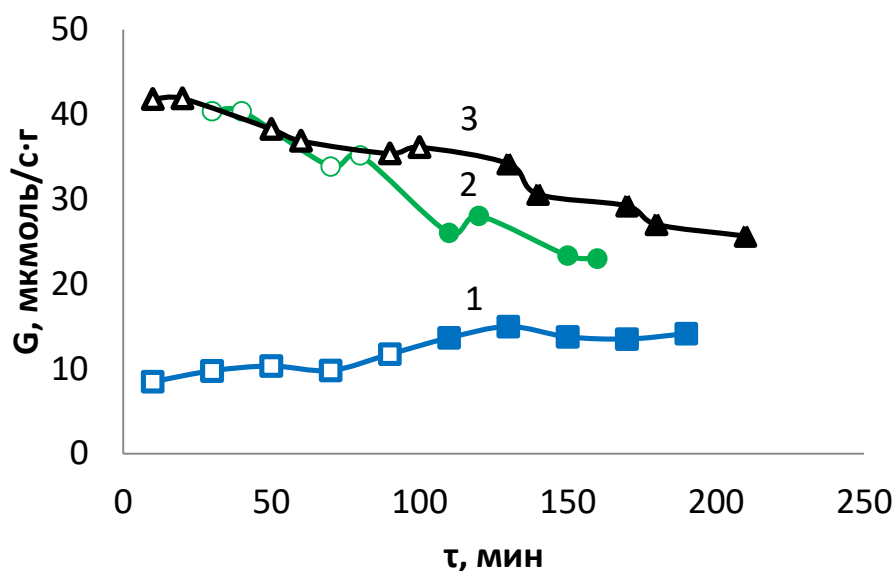


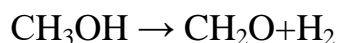
Рис.1. Изменение производительности катализатора

$\text{CuO} \cdot \text{ZnO} / \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ при 500 °С по формальдегиду (1),

водороду (2) и переработка метанола (3) от времени опыта:

□, ○, Δ - исходная газовая смесь $\text{CH}_3\text{OH} / \text{Ar}$ ■, ●, ▲ - исходная газовая смесь $\text{CH}_3\text{OH} / (\text{Ar}, \text{CO})$

При этом количество выделяющегося водорода не соответствует стехиометрии целевой реакции:



В начале опыта его фиксируется значительно больше, а затем выделение уменьшается и приближается к количеству образующегося формальдегида. Данную картину мы объясняли образованием полиоксиметиленовых поверхностных углеводородов, содержащих меньшее количество водорода, чем исходный мета-

нол. Добавление в исходную смесь монооксида углерода (~15 об.%) несколько увеличивает активность катализатора. Влияние других компонентов реакционной среды представлено на рис.2. В среде, содержащей ~20 % CO_2 , активность катализатора достаточно стабильна и соответствует таковой для базового состава ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar}$), а введение в исходную смесь водорода (~12 об.%), приводит к уменьшению производительности катализатора.

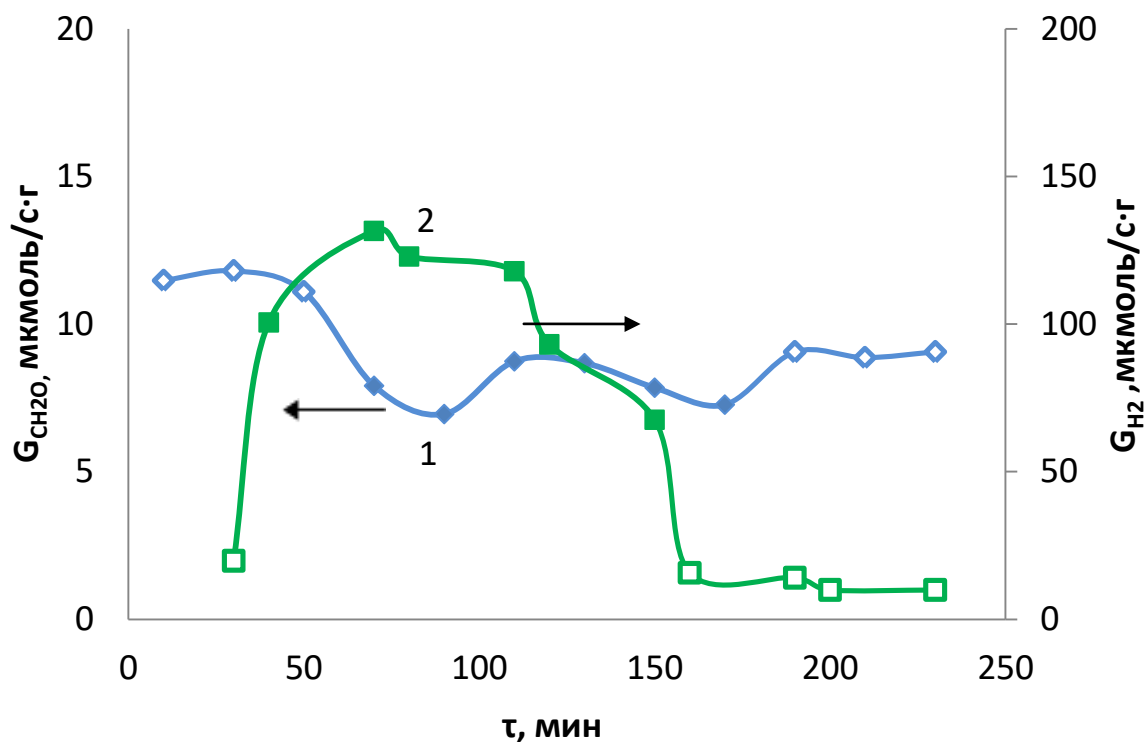


Рис.2. Изменение производительности катализатора

$\text{CuO} \cdot \text{ZnO} / \text{K}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ при 500°C по формальдегиду (1) и водороду (2) от времени опыта:

□, ○ - исходная газовая смесь $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{Ar}, \text{CO}_2)$

■, ● - исходная газовая смесь $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{Ar}, \text{CO}_2, \text{H}_2)$

Поскольку водород является продуктом реакции дегидрирования, он снижает как равновесную степень превращения метанола, так и скорость каталитической реакции. После удаления водорода

из исходной смеси, активность восстанавливается, хотя и не достигает начального уровня, то есть происходит частичная дезактивация катализатора.

При расчете промышленного реактора необходимо иметь уравнение химической кинетики данной реакции и учесть перенос реагентов в объеме слоя и в порах промышленной гранулы катализатора. В условиях лабораторного эксперимента измерения активности проводились на мелкой фракции катализатора при высокой объемной скорости потока с тем, чтобы избежать влияние переноса тепла и массы на наблюдаемую скорость химической реакции, то есть в условиях эксперимента изучалась именно химическая стадия каталитического процесса. В промышленных условиях определяющий размер гранулы катализатора составит ~5 мм, а концентрация метанола в исходной газовой смеси также будет более высокой, примерно на порядок (~40 об.%). Это легко достигается путем насыщения инертного газа-носителя метанолом при температуре ~55 °С. Если в лабораторных условиях при навеске катализатора 0,02 г производительность по формальдегиду составляет ~10 мкмоль/с·г, то при концентрации метанола 40 об.% она составит ~100 мкмоль/с·г (или ~10 т в час на тонну катализатора).

Конструкция промышленного реактора должна обеспечивать подвод необходимого количества тепла к слою катализатора, что обычно реализуется при трубчатой конструкции аппарата. Поэтому для дальнейших расчетов примем, что в трубном пространстве находятся гранулы катализатора, а в межтрубном пространстве более горячие дымовые газы. Длина реактора не должна быть слишком большой, т.к. скорость реакции уменьшается, по мере увеличения концентрации водорода в смеси. Кроме этого, увеличивается влияние побочных реакций, как правило, это образование диметилового эфира. Поэтому в условиях промышленной эксплуатации следует ожидать более низкой производительности катализатора по сравнению с результатами лабораторного эксперимента. Линейная скорость газового потока в слое катализатора должна быть достаточно большой, чтобы

обеспечить хорошее перемешивание смеси и подвод тепла к гранулам катализатора.

В качестве базовой конструкции для расчетов примем трубчатый реактор со следующими размерами, характерными для современных промышленных аппаратов: наружный диаметр -4 м, реакционные трубы -73×7 мм, длина труб -1 м, количество -1519 штук при их шахматном расположении. При линейной скорости газового потока 5 м/с, нагрузка конвертора по исходному газу составит ~29000 нм³/ч, что соответствует объемной скорости потока ~7000 ч⁻¹. При содержании метанола в исходной смеси 40 об.% нагрузка по нему составит ~520 кмоль/ч. Для производства формалина (СН₂О ~37,0, СН₃ОН ~10,0 мас.%), который получается при промывке контактных газов водой, необходима 80% степень конверсии метанола в реакторе, то есть производительность его составит ~12,5 т формальдегида в час. При значении константы равновесия данной реакции при 500 °С – 0,445 МПа [5], рабочая концентрация формальдегида на выходе из реактора составляет 85,4 % от равновесной. При объеме загрузки катализатора в реакционные трубы ~4 м³ оценочная производительность реактора по результатам лабораторных испытаний составит ~40 т формальдегида в час, то есть расчетная производительность реактора по реальной нагрузке аппарата оказывается более чем в 3 раза ниже, что показывает правомерность проводимых модельных расчетов промышленного аппарата с данным катализатором.

Гидравлическое сопротивление зернистого слоя вычисляется по известным уравнениям [6] и для данных условий составляет ~26 кПа. Поэтому давление газовой смеси на входе в слой должно быть несколько выше атмосферного, так как после слоя катализатора контактные газы должны пройти ряд теплообменных аппаратов, где используется их тепло. Поскольку целевая реакция идет с увеличением объема, снижение общего

давления по мере прохождения реактора, в общем, благоприятно для увеличения равновесной степени превращения метанола. Таким образом, среднее давление в трубном пространстве реактора должно быть на уровне 0,15 МПа (абсолютное).

Расход дымовых газов в межтрубном пространстве определяется из расчета теплового баланса пароуглекислотного риформинга природного газа и составляет ~3000 кмоль/ч при давлении ~1,1 МПа. Концентрация трехатомных газов, которые обеспечивают передачу тепла излучением в инфракрасном диапазоне, составляет: CO₂ -9,0 и H₂O -19,5 об.%. Исходя из этого, определим коэффициенты теплоотдачи конвекцией (в трубном и межтрубном пространстве) и излучением в межтрубном пространстве. Коэффициент теплоотдачи в трубном пространстве рассчитывается по критериальным уравнениям теплопереноса в зернистом слое, где в качестве оп-

ределяющего размера используется эквивалентный диаметр. При диаметре таблеток 4,5 мм он равен ~2 мм, и для данных условий коэффициент теплоотдачи составляет величину ~370 Вт/м²·К. Для межтрубного пространства, где в качестве эквивалентного диаметра берется наружный диаметр трубы (73 мм), он составляет ~65 Вт/м²·К. Из уравнения теплового баланса процесса в зернистом слое определим количество подводимой теплоты и тепловую нагрузку реакционных труб, которая составит ~30300 Вт/м², при этом температура дымовых газов после реактора окажется на уровне 700 °С, то есть газовая смесь охлаждается ~на 300 °С.

Интенсивность передачи тепла излучением определяется степенью черноты дымовых газов и наружной поверхностью теплообменных труб. Для расчета степени черноты газовой смеси предлагается следующая формула [7]:

$$\zeta_{\text{дг}} = 1 - e^{\alpha_r \cdot \sqrt{P_{\Sigma} \cdot S}}, \quad (1)$$

где α_r - коэффициент ослабления лучей трехатомными газами;

P_{Σ} - суммарное давление трехатомных газов, атм;

$$\alpha_r = (0,78 + 1,6 \cdot r_{\text{H}_2\text{O}} - 0,1 \cdot \sqrt{P_{\Sigma} \cdot S}) \cdot (1 - 0,37 \cdot \frac{T}{1000}), \quad (2)$$

где $r_{\text{H}_2\text{O}}$ - относительное объемное содержание водяного пара, д.е.;

T - средняя температура дымовых газов, К.

Толщина излучающего слоя определяется соотношением объема и поверхности топki [7]. Для межтрубного

$$S = 1,55 \cdot t, \quad (3)$$

где t - шаг труб, м.

Приведенная степень черноты для системы «дымовые газы - наружная стен-

ка трубы, м.

В свою очередь, коэффициент ослабления лучей трехатомными газами рассчитывается как:

пространства теплообменника в качестве элементарного объема топki, приходящегося на одну трубу при шахматном расположении труб, величину излучающего слоя можно выразить через шаг-овый интервал труб как:

ка трубы» определится как произведение составляющих:

$$\zeta_{\text{пр}} = \zeta_{\text{дг}} \cdot \zeta_{\text{ст}} \quad (4)$$

Для условий настоящего расчёта значение ζ_{np} определилось как 0,384.

Далее оценим температурный режим в реакторе, который позволит осуществить передачу необходимого количества тепла к слою катализатора. Для этого составляем систему трёх уравнений, описывающих передачу тепла от

$$\begin{cases} q = \alpha_{i/\delta} \cdot (T_{\bar{a}\bar{a}} - T_{\bar{n}\bar{o}}^i) + \zeta_{i/\delta} \cdot \sigma \cdot \left(\left(\frac{T_{\bar{a}\bar{a}}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{\bar{n}\bar{o}}^i}{100} \right)^4 \right) \\ q = \frac{\lambda_{\bar{n}\bar{o}}}{\delta_{\bar{n}\bar{o}}} \cdot (T_{\bar{n}\bar{o}}^i - T_{\bar{n}\bar{o}}^a) \\ q = \alpha_{\delta} \cdot (T_{\bar{n}\bar{o}}^a - T) \end{cases} \quad (5)$$

где q - тепловая нагрузка реакционных труб, Вт/м²;

$T_{\delta^e}, T_{cm}^n, T_{cm}^e$ - средние температуры дымовых газов, наружной, внутренней стенки трубы и газа в слое катализатора, К;

σ - постоянная Стефана-Больцмана, Вт/м²К⁴.

дымовых газов к катализатору через стенку трубы за счет конвекции, теплового излучения и теплопроводности, где в качестве неизвестных являются: средняя температура дымовых газов и температуры наружной и внутренней стенок трубы:

Решение данной системы уравнений, с рассчитанными ранее параметрами теплопередачи, дают следующие значения неизвестных величин:

- средняя температура дымовых газов – 799,5 °С

- средние температуры наружной и внутренней стенок труб – 589,3 и 580,8 °С.

Таблица 1.

Расчетные физические параметры газовых потоков в реакторе

Рабочий объём реактора	Средняя температура потока, °С	Коэффициент теплоотдачи, Вт/м ² ·К	Линейная скорость потока, м/с	Гидравлическое сопротивление, кПа
Трубное (реакционная среда)	500	375,9	5,0	26,7
Межтрубное (дымовые газы)	842	64,7	1,2	0,32

При этом доля тепла, передаваемого от дымовых газов к слою катализатора путём инфракрасного излучения, составляет ~55 %.

Средняя логарифмическая температура дымовых газов в межтрубном пространстве, рассчитанное по результатам теплового баланса, составляет 842 °С, что на 40 градусов превышает значение температуры, требуемое для обеспечения необходимого температурного напора в уравнениях передачи тепла (таблица). Таким образом, данная конструкция

трубчатого реактора обеспечивает условия передачи тепла дымовых газов, необходимого для поддержания требуемого температурного режима процесса в слое катализатора при расчётной нагрузке.

ВЫВОДЫ

1. Определена активность нанесенных модельных катализаторов CuO·ZnO/Na₂O (K₂O)/SiO₂ в реакции дегидрирования метанола до формальдегида с варьированием состава исходной газовой смеси. Результаты испытаний использованы для оценки размеров промышленного реактора.

2. Рассчитаны условия передачи тепла от дымовых газов к слою катализатора, где протекает целевая эндотермическая реакция, в трубчатом реакторе заданной производительности. Показано, что при разности температур потоков ~ 300 °С обеспечивается требуемая тепловая нагрузка реакционных труб.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. М.: Химия. 1987. 248с.
2. Тимошин Е.С., Морозов Л.Н., Батанов А.А. Пароуглекислотная конверсия углеводородов в реакторе с керамическими обогревательными трубами // Материалы Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения». Самара: СГТУ, 2016. С. 265-266.
3. Усачев Н.Я., Круковский И.М., Канаев С.А. Неокислительное дегидрирование метанола в формальдегид // Нефтехимия. 2004. Т. 44.- № 6.- С. 411-427.
4. Морозов Л.Н., Тимошин Е.С., Смирнова Е.А., Батанов А.А. Изменение активности катализаторов $\text{CuO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ при формировании в процессе дегидрирования метанола до формальдегида // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89.- №8.- С. 1024-1028.
5. Введенский А.А. Термодинамические расчеты нефтехимических производств. М.: ГНТИ НГТЛ. 1960. 576 с.
6. Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем. Л.:Химия. 1979. 176 с.
7. Блох А.Г. Теплообмен в топках паровых котлов. Л.: Энергоатомиздат. 1984. 240с.

Рукопись поступила в редакцию 31.10.2018

ESTIMATION OF THE DEHYDROGENATION METHANOL TO FORMALDEHYDE POSSIBILITY IN A TUBULAR REACTOR

A. Batanov, L. Morozov, E. Timoshin

The activity of model applied copper-zinc catalysts in the methanol dehydrogenation reaction was determined with a view to obtain formaldehyde, which seems to be a more economical process as compared to partial oxidation. It is established, that time of an exit for a stationary operating mode of the catalyst is long enough. A positive effect of carbon oxides in the reaction gas mixture on the catalytic activity of the samples and the deactivating effect of the reaction product- hydrogen was revealed. Base productivity of the given catalysts was in used under laboratory conditions for an estimation of parameters of process of reception of formaldehyde in the industrial tubular reactor. To ensure the temperature in the catalyst bed at a required level, it is proposed to use the high-potential heat of the exhaust flue gases of steam-carbon dioxide reforming of natural gas. The coefficients of the equations of the process of heat transfer from flue gases by convection and thermal radiation were calculated.

Key words: methanol dehydrogenation, formaldehyde, supported catalysts, heat transfer by radiation.

References

1. Sheldon R.A. Himicheskie produkty na osnove sintez-gaza. M.: Himiya. 1987. 248s.
2. Timoshin E.S., Morozov L.N., Batanov A.A. Parouglegikislotnaya konversiya uglevodorodov v reaktore s keramicheskimi obogrevatel'nymi trubami // Materialy Vserossijskoj nauchnoj konferencii «Pererabotka uglevodorodnogo syr'ya. Kompleksnye resheniya». Samara: SGTU, 2016. S. 265-266.
3. Usachev N.YA., Krukovskij I.M., Kanaev S.A. Neokislitel'noe degidrirovaniye metanola v formal'degid // Neftekhimiya. 2004. T. 44.- № 6.- S. 411-427.
4. Morozov L.N., Timoshin E.S., Smirnova E.A., Batanov A.A. Izmeneniye aktivnosti katalizatorov $\text{SuO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ pri formirovani v processe degidrirovaniya metanola do formal'degida // ZHurnal prikladnoj himii. 2016. T. 89.- №8.- S. 1024-1028.
5. Vvedenskij A.A. Termodinamicheskie raschety neftekhimicheskikh proizvodstv. M.: GNTI NGTL. 1960. 576 s.
6. Aehrov M.EH., Todes O.M., Narinskij D.A. Apparaty so stacionarnym zernistym sloem. L.:Himiya. 1979. 176 s.
7. Bloh A.G. Teploobmen v topkakh parovyh kotlov. L.: EHnergoatomizdat. 1984. 240s.